

04.06.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/446809

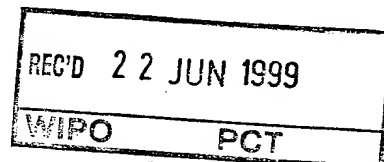
E K U

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 4月24日



出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第114597号

出願人  
Applicant(s):

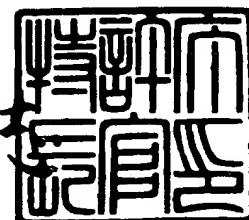
株式会社日立製作所

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3025278

【書類名】 特許願

【整理番号】 1198003231

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明の名称】 リチウム二次電池とその製造法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 金田 潤也

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 近藤 保夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 板橋 武之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 武内 潜士

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 村中 廉

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 稲垣 正寿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 青野 泰久

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003094

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池とその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面の実質表面積が見かけの表面積の 2 倍以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池において、放電電流 400 mA、上限電圧 4.2 V、下限電圧 2.5 V で 5 サイクルの充放電を行った後の放電容量を 100% としたとき、前記充放電を 200 サイクル行った後の放電容量が前記 100% に対して 85% 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解液とを有するリチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも 1 つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金

属粉とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体はその表面に該集電体のベース金属より硬さの大きい金属層を有する請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質及び正極活物質の少なくとも一方は黒鉛を有し、該黒鉛は菱面体結晶が 20 重量%以下及び六方晶結晶が 80 重量%以上である請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面に各々の前記活物質を形成する前に、前記集電体表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理を含むことを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

【請求項 9】

前記還元する処理を施した後、該還元されたその表面に前記活物質を形成させる前に前記集電体の金属より硬い金属の皮膜を形成する請求項 7 に記載のリチウム二次電池の製造法。

【請求項 10】

金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負

極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の金属薄板からなる集電体を冷間圧延によって所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面に前記活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

【請求項 11】

金属板表面に無機粉末と樹脂との混合物からなる薄層が形成されている複合部材において、前記金属板表面の前記薄層が形成されている面に前記金属板の金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とする複合部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なリチウム非水系電解液二次電池とその製造法及び新規な複合部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の分野では、機器を携帯使用する要望の高まりと共に、機器の小型軽量化が進んでいる。このため、高エネルギー密度を有す電池、特に二次電池の開発が要求されている。この要求を満たす二次電池の候補としてリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、ニッケルカドニウム電池、鉛電池、ニッケル水素電池に比べ、高電圧、高エネルギー密度を有し、しかも軽量である。

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としてリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、あるいはこれらの複合酸化物が使用され、負極活物質として黒鉛や非晶質炭素等の炭素材料が使用されている。これら正負極活物質から電流を取り出し、それを電池端子へ導くための集電体として、金属箔が用いられている。特に、銅箔は、リチウムと化合物を形成せず、電気伝導性が良好で、低コストという特徴をもち、負極集電体として用いられている。銅

箔は、圧延加工により製造される圧延箔と電解析出により製造される電解箔がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

圧延箔は、高強度であるが、表面が平滑であるために活物質との接着強度が弱いという欠点をもつ。このため、充放電サイクルを重ねると活物質が圧延箔との接着界面で剥離し、充放電容量の低下、サイクルの短寿命化につながる。また、電解箔は表面がある程度粗化されているために、活物質との接着状態は良好であるが、強度が弱く、充放電に伴い割れ等の不具合を生じ、充放電容量の低下、サイクル寿命劣化等の原因となる。

【0005】

従来、負極集電体上に負極活物質を塗布する際には、樹脂を介在させることによりその接着性を保持している。特開平8-213050号は、表面が平滑でなく、適度の表面粗さを有する電解金属箔、特に上記表面状態の電解銅箔を負極集電体に用いることにより、そのアンカー効果によって活物質層との接着強度を高め、負極活物質の負極集電体からの脱落を防止している。しかし、電解銅箔である限り、充放電に伴い集電体自体の不具合が発生する恐れがある。

【0006】

本発明の目的は、充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池とその製造法を提供するにある。

【0007】

本発明の他の目的は、金属板表面への密着性の高い無機粉末と樹脂との混合物皮膜を有する複合部材を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体

表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とする。

【0009】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、放電電流400mA、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vで5サイクルの充放電を行った後の放電容量を100%としたとき、前記充放電を200サイクル行った後の放電容量が前記100%に対して85%以上であることを特徴とする。

【0010】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解液とを有するリチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも1つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とする。

【0011】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金属粉とを有することを特徴とする。

【0012】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることを特徴とする。



【0013】

本発明は、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体はその表面に該集電体のベース金属より硬さの大きい金属層を有するものが好ましい。

【0014】

本発明は、前記負極活物質及び正極活物質の少なくとも一方は黒鉛を有し、該黒鉛は菱面体結晶が20重量%以下及び六方晶結晶が80重量%以上であるのが好ましい。

【0015】

本発明に係るリチウム二次電池は前述の各発明の要件が7つあるが、これらを2つ以上任意に7つまで各々組合せた要件を有するものが好ましい。

【0016】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面に各々の前記活物質を形成する前に、前記集電体表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理を含むことを特徴とする。

【0017】

本発明は、前記還元する処理を施した後、該還元されたその表面に前記活物質を形成させる前に前記集電体の金属より硬い金属の皮膜を形成することが好ましい。

【0018】

本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の金属薄板からなる集電体を冷間圧延によって所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面に前記活物質を形成することを特徴とする。

【0019】

本発明の製造法は前述の3つの要件があるが、これらを2つ又は3つ組合せることがより好ましい。

【0020】

本発明は、金属板表面に無機粉末と樹脂との混合物からなる薄層が形成されている複合部材において、前記金属板表面の前記薄層が形成されている面に前記金属板の金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とする。

【0021】

本発明の複合部材の製造法は前述の集電体と同じ製造法によって得ることができる。

【0022】

銅製負極集電体性状に起因する電池特性の劣化は、負極集電体と負極活物質の接着性の低下によるもので、この接着性を向上させることにより電池特性の改善も図れると考え、本発明に至った。更に、本発明は正極集電体においても同様な表面を有するものとすることができる。

【0023】

正極、負極活物質は、一般に粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子が好ましく、集電体材料であるアルミ又は銅と粒子の接着性を向上させることにより、上記目的は達成できる。

【0024】

金属と粒子を接着する際には、粒子を接着する金属表面が少なくとも、予め、その表面に酸化物を形成する工程と、化学的或いは電氣的に処理して上記酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により、処理されていることが有効である。このような処理を施した銅表面は、処理前に比べると粗化状態にある。また、ニッケルめっきを施さずに処理を施した銅は銅の金属光沢を呈さず、表面が粗化されていることによる光散乱によってこげ茶乃至は黒の色相となる。表面粗化処理を施した銅に粒子を接着する方法として、粒子と樹脂を混合した混合物を表面粗化銅に塗布し、圧接加熱する方法がある。また、樹脂を溶解させた溶媒と粒子を混練したスラリーを塗布し、圧接加

熱する方法がある。この場合、圧接と加熱は、前後して別々に行う場合と同時に  
 行う場合があるが、いずれにおいても本発明は効果を発揮する。上記表面処理に  
 より粗化されている金属は、粒子との接着性を向上させることができるが、特に  
 見かけ表面積に対する実質表面積の比が2以上であることが好ましい。例えば、  
 厚さ  $20\ \mu\text{m}$ 、広さ  $100\text{mm}$  四方の金属箔の場合、見かけ表面積は2表面で、  
 $20,000\text{mm}^2$  である。見かけ表面積が  $S\ (\text{mm}^2)$  である金属箔の両面に、上記  
 の処理を施した粗化金属箔も、見かけ表面積は  $S\ (\text{mm}^2)$  である。粗化金属箔の  
 重さを  $M(\text{g})$  とする。また、BET法により測定した粗化金属箔の比表面積を  $\rho$   
 $(\text{mm}^2/\text{g})$  とする。このとき、比表面積から求められる実質表面積は  $\rho \times M(\text{mm}^2)$   
 である。従って、実質表面積／見かけ表面積の値は、 $(\rho \times M) / S$  である。

## 【0025】

本発明における実質表面積は見かけ表面積に対して2以上、より3以上が好ま  
 しく、安定した特性を得るには4以上が好ましい。上限は30が好ましく、より  
 20以下、特に15以下とするのが好ましい。集電体の金属箔は  $5 \sim 30\ \mu\text{m}$ 、  
 より  $8 \sim 20\ \mu\text{m}$  の厚さが好ましい。

## 【0026】

集電体としての金属箔として正極にはアルミ、負極には銅が用いられ、本発明  
 の粗面化における金属箔には圧延されたままのものを粗面化してその表面の強度  
 の高い形で正極、負極活物質を塗布して加圧成形して形成させるのが好ましい。  
 圧延後焼鈍してもよいが、加圧成形との方法との関係で焼鈍温度との調整を図っ  
 てその表面の硬さを調整することが好ましい。

## 【0027】

表面が、少なくとも、予め金属表面に酸化物を形成する工程と、化学的或いは  
 電氣的に処理して上記酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いはさら  
 に好ましくはニッケルめっきを施す工程により、処理されている金属箔を正極又  
 は負極集電体として用い、正極又は負極活物質との接着性を向上させた非水系電  
 解液二次電池では、充放電に伴う正極又は負極活物質の脱落や剥離が生じ難く、  
 充放電サイクル特性が良好である。

## 【0028】

集電体のベース金属の表面を強化するために、ベース金属より硬い金属で変形可能であれば良く、特に、コバルト、ニッケル等をめっきにより、金属箔表面を粗面化した後、その金属の皮膜を形成する。この金属皮膜は正極、負極活物質の形成に際して加圧成形される際の平坦化を防止して密着性を高めること、更にアルミ、銅表面に対しては耐食性を高める点で好ましいものである。その厚さは  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0029】

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出させることが可能な粒子であれば良く、黒鉛類、非晶質炭素類、熱分解炭素類、コークス類、炭素繊維、金属リチウム、リチウム合金 ( $\text{Li}-\text{Al}$ ,  $\text{Li}-\text{Pb}$ 、等)、無機化合物 (炭化物、酸化物、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、金属間化合物等)、アルミや錫等の金属粒子化合物が使用可能である。

## 【0030】

これらの金属以外の物質は平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  が好ましく、特に  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  が好ましい。小さい粒子は特性を損うので、最小粒子として  $5 \mu\text{m}$  以上が好ましく、最大粒子として  $50 \mu\text{m}$  以下が好ましい。金属粉末は膜の導電性を高めるのに有効であり、平均粒径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましい。黒鉛は菱面体結晶を 20 重量% 以下が好ましく、特に  $5 \sim 15$  重量% が好ましい。

## 【0031】

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ )、およびリチウムニッケルコバルト酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ ) 等の複合酸化物が使用できる。これらの物質は平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  が好ましく、負極活物質と同様の金属以外の粒径と同様にすることが好ましい。

## 【0032】

セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンやポリオレフィン系の多孔質樹脂膜が用いられる。

## 【0033】

電解液は、リチウム塩を電解質として溶解させた有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジプロピルカーボネート等あるいはこれらの2種以上の混合溶媒が用いられる。

## 【0034】

電解質としては、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ ),  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ 等が用いられる。

## 【0035】

前述の負極及び正極活物質として使用される導電材として、鱗片状黒鉛、塊状非晶質炭素、塊状黒鉛が好ましく、平均粒径として $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 以下、比表面積で $2 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、より $15 \sim 280 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、また直径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、長さ $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素短繊維を用いるのが好ましい。特に、塊状黒鉛が密着性が高い。

## 【0036】

また、負極及び正極活物質は樹脂が $2 \sim 20$ 重量%含み、この樹脂によって集電体表面に結合されるものである。樹脂にはポリ弗化ビニリデンが用いられる。

本発明を適用した非水系電解液二次電池は、負極集電体表面が適度に粗化されており、平滑な表面の負極集電体に比べるとアンカー効果が大きく、負極活物質と樹脂を含む負極合剤との接着強度を向上させることが出来る。これにより、充放電時の負極活物質の膨張、収縮に伴う負極合剤の剥離や脱落を防止することができ、非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

## 【0037】

本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器に用いられ、特にノート型パソコン、ノート型ワープロ、パームトップ（ポケット）パソコン、携帯電話、PHS、携帯ファックス、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオカメラ、携帯テレビ、ポータブルCD、ポータブルMD、電動髭剃り機、電子手張、トランシーバー、電動工具、ラジオ、テープレコーダ、デジタルカメラ、携帯コ

ピー機、携帯ゲーム機、更に電気自動車、ハイブリッド自動車、自動販売機、電動カート、ロードレベリング用蓄電システム、家庭用蓄電器、分散型電力貯蔵機システム（据置型電化製品に内蔵）、非常時電力供給システム等に用いることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した銅と粒子の接着性および非水系電解液二次電池について、図表を参照し説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0039】

（実施例1）

厚さ0.1mm、大きさ100mm 四方のタフピッチ銅の圧延のままの銅板を用いた。以下の工程により、上記銅板の表面処理を実施した。

【0040】

まず、上記銅板を

C4000	50g/l
液温	55℃

で脱脂処理し、次いで水洗した。次に、

二硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4]$	200g/l
硫酸 $(\text{H}_2\text{SO}_4)$	5ml/l
液温	30℃

で処理を施した後、水洗した。次に、

硫酸 $(\text{H}_2\text{SO}_4)$	3ml/l
------------------------------	-------

で酸洗し、次いで水洗した。次に、

塩素酸ナトリウム $(\text{NaCl}_3\text{O})$	109g/l
リン酸ナトリウム $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	30g/l
カ性ソーダ $(\text{NaOH})$	15g/l
液温	75℃

で酸化処理を施し、銅板表面に銅酸化物を形成させた。水洗の後、

ジメチルアミンボラン $[(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3]$	6g/l
---	------

カ性ソーダ (NaOH)

5 g / l

液温

45℃

で還元処理を施した。この後、純水で洗浄し、熱風で乾燥させた。これらの処理は、それぞれ所定の時間、攪拌されている溶液に浸漬することにより行った。

【0041】

C4000は圧延後の銅板表面の汚れを除去するもので、pH11～13になるようにNaOHが添加され、更に界面活性剤が添加されたものである。二硫酸アンモニウムは銅表面を溶解し、硫酸は銅酸化物を溶解するものである。

【0042】

表面処理状態は、酸化処理の時間、温度、溶液濃度で制御することが出来るが、ここでは種々の処理時間の銅板を作製した。その処理時間は、60、120、300secとした。処理後の銅板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、上記酸化処理時間が長くなるに従い、表面が粗くなる傾向が確認された。また、Krガスを用いたBET法により比表面積を測定し、実質表面積を求めた。銅板の見かけの表面積に対する実質表面の比を表1に示す。ここで、No.1は比較例で、上記の一連の処理を施さない圧延のままの銅板である。

【0043】

【表1】

表 1

No.	酸化処理時間 (sec)	実質表面積 / 見かけ表面積
1	0	0.7
2	60	3.3
3	120	6.5
4	300	12.4

【0044】

表1より、酸化処理時間が長くなるに伴い、銅板の表面粗化が進行する。比較

例 1 で、実質表面／見かけ表面積が 1 以下になっているのは、本例で用いた BET 法による比表面積測定誤差による。したがって、それぞれのサンプルの実質表面積／見かけ表面積の値には、いずれもこの程度の誤差が含まれている。

## 【0045】

図 1 は（実質表面積／見かけ表面積）比と酸化処理時間との関係を示す線図である。図に示す様に実質表面積は酸化時間の増加によってほぼ直線的に増加し、約 1 分で実質表面積比は 3 以上となるとともに、200 秒以上ではややゆるやかに増加する傾向を示している。

## 【0046】

本実施例で 300 秒の酸化処理したままの表面を電顕で観察した結果、直径 1 ～ 30 nm、長さ 50 ～ 200 nm のひげ状の酸化物が形成された。また、その後の還元処理によってその表面に直径 5 ～ 20 nm の棒状の皮膜がその表面に互いにややからみ合って長さ 100 ～ 500 nm のものが立って形成されていた。特に、処理時間によってその径と長さ変わるものである。

## 【0047】

次に、銅板と粒子の接着性について記述する。粒子として、平均粒径が約 25  $\mu\text{m}$  の鱗片状黒鉛、平均粒径約 15  $\mu\text{m}$  の塊状非晶質炭素、および平均粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミ粉末を用いた。これらそれぞれの粒子と、ポリフッ化ビニリデンを溶解させた N-メチルピロリドン溶液とを混練し、スラリーとした。このスラリーを、表 1 に示す銅板に塗布した。このとき、スラリー中の各粒子とポリフッ化ビニリデンの配合は、重量比で粒子：ポリフッ化ビニリデン＝90：10とした。上記のスラリーを塗布した銅板は、大気中で乾燥させた後、膜の密度を高めるために 500  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で圧接し、更に 120℃で真空乾燥した。上記手順で作製した粒子接着銅板は、粒子接着面積が 4  $\text{cm}^2$  となるように切断し、粒子接着部全面を覆うように市販の粘着テープを貼った。この粘着テープを剥す時に剥離する粒子の割合により、銅板と粒子の接着性を評価した。その結果を表 2 に示す。



【0048】

【表2】

表 2

No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合（重量％）		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
1	75	99	99
2	28	35	13
3	34	17	15
4	34	19	13

【0049】

表2では、粘着テープを剥した時に剥離する粒子の割合が小さい程、銅板と粒子の接着性が良好である。これにより、圧延のままの銅板に比べ、酸化および還元工程により表面粗化処理を施した銅板は、粒子との接着性が良好であった。また、粒子の種類や粒径により接着性に差異があるものの、表面粗化した銅板では、圧延のままの銅板に比べ、粒子との接着性が向上した。

【0050】

図2は剥離した粒子の割合と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示す線図である。図に示す様に鱗片状黒鉛とAl粉は実質表面積比が2以上でほぼ剥離率が飽和して、前者が35％以下、後者が15％以下と小さくなる。また、非晶質炭素は実質表面積が4以上で剥離率が25％以下となることがわかる。

【0051】

（実施例2）

次に、ニッケルめっきまで実施した銅箔の処理方法および接着性評価結果について述べる。実施例1と同様に、銅として厚さ0.1mm、大きさ100mm四方のタフピッチ銅の圧延のままの板を用いた。以下の工程により、上記銅板の表面処理を実施した。

【0052】

まず、上記銅板を

C4000 50g/l

液温 55℃

で脱脂処理し、次いで水洗した。次に、

HCl 5ml/l

で酸洗し、次いで

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  200g/l

$\text{H}_2\text{SO}_4$  5ml/l

液温 30℃

で処理を施した後、水洗した。次に、

$\text{H}_2\text{SO}_4$  3ml/l

で酸洗し、次いで水洗した。この後、60℃の温水で湯洗し、引き続き、

$\text{NaClO}_3$  109g/l

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  30g/l

$\text{NaOH}$  15g/l

液温 75℃

で酸化処理を施し、銅板表面に銅酸化物を形成させた。水洗の後、

$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$  6g/l

$\text{NaOH}$  5g/l

液温 45℃

で還元処理を施した。この後、水洗し、次いで、

$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$  2g/l

液温 45℃

に浸漬後、

トップケミアロイH-30 100ml/l

液温 50℃

に浸漬させた。この後、純水で洗浄し、熱風で乾燥させた。種々の表面処理状態の銅板を得るために、本例においても、種々の酸化処理時間の銅板を作製した。

その処理時間は、実施例 1 と同様に 20, 120, 300 sec とした。また、ニッケルめっきは、無電解 Ni-B めっき液を用いて行った。Ni めっき浴は次の通りである。

## 【0053】

硫酸ニッケル           ..... 0.04 mol/l  
 クエン酸ナトリウム   ..... 0.25 mol/l  
 ジメチルアミンボラン..... 0.7 mol/l  
 ほう酸                   ..... 0.5 mol/l  
 pH = 9.15  
 液温                   ..... 50℃

本実施例における無電解めっき電気めっきにくらべ硬さの高いものが得られるので好ましい。めっき時間が長くなると、粗化表面へニッケル粒子が堆積し、粗化状態が失われるので、ニッケルめっき時間は 120 sec とした。処理後の銅板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、実施例 1 と同様に上記酸化処理時間が長くなるに従い、表面が粗くなる傾向が確認された。また、ニッケルめっきにより粗化状態が失われているような様子は観察されなかった。さらに、比表面積を測定し、実質表面積/見かけ表面積を求め、表 3 に示す。

## 【0054】

図 1 に示す様に実質表面積比は処理時間とともに直線的に増加し、約 1 分の処理で 3 以上の実質表面積比が得られることが分る。また、表面を電顕で観察した結果は実施例 1 と同様であった。

【0055】

【表3】

表 3

No.	酸化処理時間 (sec)	実質表面積／見かけ表面積
5	20	1.2
6	120	6.8
7	240	14.1

【0056】

次に、上記のニッケルめっき銅板と粒子の接着性を評価した。評価方法は、実施例1と同一の方法による。その結果を表4に示す。

【0057】

【表4】

表 4

No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合 (重量%)		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
5	69	73	77
6	21	13	12
7	17	10	12

【0058】

ここでも、表面粗化が進行するに従い、粒子との接着性が良好となった。また、ニッケルめっきを施すことで、粒子との接着性が僅かに向上した。

【0059】

図3は剥離した粒子の割合と (実質表面積／見かけ表面積) 比との関係を示す

線図である。図に示す様に、実質表面積比が2以上で鱗片状黒鉛が25%以下、非晶質炭素及びA1粉が15%以下と非常に少ない剥離であった。

## 【0060】

## (実施例3)

厚さ35 $\mu$ mの電解銅箔に、実施例のNo.2, 4, 6および7と同一の処理条件で表面粗化处理を施したサンプルについて、走査型電子顕微鏡による表面性状観察およびBET法による比表面積測定を実施した。走査型電子顕微鏡による観察結果は、実施例1および実施例2で示した圧延銅板の表面状態と同様であった。また、比表面積より求めた実質表面積/見かけ表面積の値を表5に示す。本実施例においても実質表面積比は図1に示す線図とほぼ同様に酸化処理時間とともに増加するものであった。電解銅箔はその堆積方向に延びた直径0.5~2 $\mu$ mの柱状晶によって形成されている。

## 【0061】

## 【表5】

表 5

No.	酸化処理時間とニッケルめっきの有無	実質表面積/見かけ表面積
8	表面粗化处理なし	2.6
9	60sec, ニッケルめっき無し	3.5
10	300sec, ニッケルめっき無し	13.1
11	120sec, ニッケルめっき有り	7.0
12	240sec, ニッケルめっき有り	13.0

## 【0062】

電解銅箔にも、実施例1および実施例2と同様に、表面粗化处理あるいは表面粗化处理にニッケルめっき処理を施すことができ、実質表面積/見かけ表面積も厚さ0.1mmの銅板と同程度の値であった。なお、比較例のNo.8は、表面粗化处理を施していない電解銅箔のそのものである。表面の状態は実施例1と同様であった。

## 【0063】

次に、上記サンプルと粒子の接着性を評価した。評価方法は、実施例1と同一の方法による。その結果を表6に示す。

## 【0064】

図4は剥離した粒子の割合と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示す線図である。図に示す様に剥離率は実質表面積比で2以上とすることにより鱗片状黒鉛及び非晶質炭素が35%以下、A1粉が25%以下と著しく低いものであった。

## 【0065】

【表6】

表 6

No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合（重量%）		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
8	36	35	25
9	29	35	18
10	31	19	12
11	25	19	15
12	25	17	13

## 【0066】

ここでも、表面粗化が進行するに従い、粒子との接着性が良好となった。ただし、電解銅箔の粒子との接着性が、圧延銅板よりも良好であった。

## 【0067】

（実施例4）

以下に、本発明の銅と粒子を接着する方法を適用し電極を作製したりチウム非水系電解液二次電池について説明する。

## 【0068】

本例で作製した非水系電解液二次電池の一部断面図を図5に示す。電極体は、正極集電体1に正極合剤2を塗布して成る正極3、負極集電体4に負極合剤5を塗布して成る負極6、およびセパレータ7で構成され、正極3、セパレータ7、負極6、セパレータ7の順に積層し、図6に示す様にこれを巻回して成る。電極体の正極3、負極6にはそれぞれ正極リード8、負極リード9が接続されている。この電極体は、電池缶10に収納され、電池缶10と負極リード9、および電池蓋11と正極リードがそれぞれ接続されている。電池蓋11は、絶縁性のガスケット12を介して電池缶10に固定し、電極体と電池缶10内を密封している。また、電極体と電池缶10あるいは電池蓋11との接触を防止するために、絶縁板13も設けている。また、電極体が収納された電池缶10内に、体積比でエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：2の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を1mol/l溶解させた電解液を注入した。作製した非水系電解液二次電池の外形は、直径18mm、高さ65mmである。電池缶10と電池蓋11はSUS304、SUS316、耐食性コーティングを施した軟鋼等が用いられる。

## 【0069】

正極活物質にリチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）を用い、正極集電体に厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔を用いた。リチウムコバルト酸化物、人造黒鉛、およびポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチルピロリドン溶液を混練したスラリーを、アルミ箔の両面に片面90 $\mu\text{m}$ の厚さとなるように塗布し、乾燥、プレス、切断して正極を作製した。正極合剤1の配合比は、リチウムコバルト酸化物：人造黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝87：9：4とした。

## 【0070】

負極活物質として鱗片状黒鉛を用い、集電体として厚さ18 $\mu\text{m}$ の圧延銅箔を用いた。ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチルピロリドン溶液と鱗片状黒鉛を混練したスラリーを、圧延銅箔の両面に片面50 $\mu\text{m}$ の厚さとなるように塗布し、乾燥、プレス、切断して負極6とした。負極合剤5の配合比は、鱗片状黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝94：6とした。

【0071】

正極集電体；アルミ箔、正極活物質；リチウムコバルト酸化物、負極集電体；  
圧延銅箔、負極活物質；鱗片状黒鉛、の組み合わせで作製した上記の非水系電解  
液二次電池を比較例のNo.13とする。

【0072】

厚さ20 $\mu$ mの圧延のままの銅箔を実施例1のNo.4と同様の条件で表面処理  
を施した表面粗化圧延銅箔を用いて、比較例のNo.13と同様の工程および構成  
で非水系電解液二次電池を作製した。これをNo.14とする。

【0073】

厚さ20 $\mu$ mの圧延銅箔を実施例2のNo.7と同様の条件で表面処理した銅箔  
を用いて、比較例のNo.13と同様の工程および構成で作製した非水系電解液二  
次電池をNo.15とする。各々の実質表面積／見かけ表面積はNo.13が0.7  
，No.14が12.4，No.15が14.1である。

【0074】

以上の実施例のNo.14，15および比較例のNo.13の非水系電解液二次電  
池を、充放電電流；400mA、上限電圧；4.2V、下限電圧；2.5Vの条件  
で充放電試験に供した。充放電試験の5サイクル目の放電容量を100%とした  
時に、200サイクル目で維持している放電容量の割合を容量維持率として求め  
た。また、さらに300サイクルまで充放電を継続し、放電状態で充放電を停止  
した非水系電解液二次電池を解体し、負極の状態を観察した。これらの結果を表  
7に示す。



【0075】

【表7】

表 7

No.	容量維持率 (%)	負極表面状態
13	73	不良
14	92	良
15	93	良

【0076】

表7より、表面粗化処理、あるいはさらにニッケルめっきを施した圧延銅箔を負極集電体に用いた非水系電解液二次電池は、処理を施していない圧延銅箔を用いたものに比べ、容量維持率が高かった。また、本実施例では、解体後の負極状態は、比較例のNo.13で観察された負極合剤層の剥離や脱落は観察されず、良好であった。

【0077】

図7は容量維持率と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示す線図である。図に示す様に、実質表面積比を3以下にすると容量維持率が85%以下と急激に低下する。また、実質表面積比を3以下とすることにより容量維持率が85%以上の高い値を示す。

【0078】

(実施例5)

図5に示した本発明のリチウム二次電池を同様に、以下のようにして作製した。正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、導電剤としてアセチレンブラックを7wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。

【0079】

同様に負極活物質として菱面体結晶5～20重量%の任意の含有量を有し、

80重量%以上が六方晶結晶を有する黒鉛粉末、結着剤としてP V D Fを10 wt %添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。黒鉛粉末は平均粒径が $25\mu\text{m}$ であり、菱面体結晶の量を $2850^{\circ}\text{C}$ で加熱時間を変えて調整したものである。

## 【0080】

正極合剤を厚み $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、その後 $120^{\circ}\text{C}$ で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを $195\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの合剤塗布量は $55\text{mg}/\text{cm}^2$ となり、幅 $40\text{mm}$ 、長さ $285\text{mm}$ の大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ $10\text{mm}$ の部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

## 【0081】

一方、負極合剤は実施例1及び2に示す酸化処理後還元処理した厚み $10\mu\text{m}$ の圧延のままの銅箔の両面に塗布し、その後 $120^{\circ}\text{C}$ で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを $175\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの合剤塗布量は $25\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、幅 $40\text{mm}$ 、長さ $290\text{mm}$ の大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さ $10\text{mm}$ の部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

## 【0082】

セパレータは、厚み $25\mu\text{m}$ 、幅 $44\text{mm}$ のポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを図6に示す様に捲回して電極群とした。これを実施例5と同様に電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が1:1のエチレンカーボネートとジェチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{l}$ 溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

## 【0083】

この電池を用いて、充放電電流 $300\text{mA}$ 、充放電終止電圧をそれぞれ $4.2$

V, 2.8 V として充放電を繰り返した。また、充電電流を 300 mA から 900 mA の範囲で変化させ、急速充放電を行った。

## 【0084】

## (実施例 6)

図 8 は本発明に係るコイン型電池の断面図である。本実施例の正極及び負極に用いた集電体、正極合剤及び負極合剤は実施例 4 と同様に製造した。負極は直径 14.5 mm、電極の厚さを 0.4 mm のペレットにした。正極は、直径 14.5 mm、電極の厚さを 0.9 mm とした。図 8 に示すように、予め内底面に正極集電体が溶接によって取り付けられ、絶縁パッキンからなるガスケットが載置された正極缶に、正極を圧着した。次に、この下に微多孔性ポリプロピレンのセパレータを配置し、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの 2 : 1 : 3 の混合溶媒に 1 mol/l の  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解液を含浸させる。一方、負極缶 4 の内面に、負極集電体を溶接し、この負極集電体に負極を圧着させる。次に前記セパレータに前記負極を重ね正極缶と負極缶をガスケットを介在させてかしめ、コイン型電池を作製する。

## 【0085】

## (実施例 7)

本実施例で使用した正極活物質は、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末である。この正極活物質と天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの 1-メチル-2-ピロリドン溶液を添加し、十分に混練したものを正極スラリーとした。 $\text{LiCoO}_2$ 、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの混合比は、重量比で 90 : 6 : 4 とした。スラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に塗布した。正極は、高さ 70 mm、幅 120 mm の短冊形状である。この正極を 100℃ で 2 時間塗燥した。

## 【0086】

負極は以下の方法で作製した。平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比 90 : 10 で混合し、有機溶媒として 1-メチル-2-ピロリドンを添加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の圧延のままの銅箔からなり、実施

例 1 の No. 4 と同様の条件で表面処理を施した負極集電体の表面に塗布した。負極は、高さ 70 mm、幅 120 mm の短冊形状である。この負極を 100℃ で 2 時間乾燥した。

【0087】

図 9 は、本発明の角型リチウム二次電池の断面図である。電池の外寸法は、高さ 100 mm、幅 130 mm、奥行き 30 mm である。袋状に加工したセパレータ 33 の中に挿入した正極 31、負極 32 を交互に積層した電極群を、アルミニウム製電池缶 34 に挿入した。各電極の上部に溶接した正極リード 35 と負極リード 37 は、正極端子 38、負極端子 39 へそれぞれ接続した。正極端子 38 と負極端子 39 は、ポリプロピレン製パッキン 40 を介して電池蓋 41 に挿入されている。外部ケーブルと電池の接続は、正極端子 38、負極端子 39 に取り付けられたナット 20 により接続可能である。電池蓋 41 には、電池内部の圧力が 4 ～ 7 気圧に達したときに、電池内部に蓄積したガスを開放するための安全弁、ならびに電解液の注液口を設置した。安全弁はガス放出口 42、Ｏリング 43、封止ボルト 44 からなる。注液口は注入口 45、Ｏリング 46、封止ボルト 47 から構成される。電池缶 34 と電池蓋 41 をレーザー溶接した後、注入口 45 より電解液を導入し、注入口 45 を封止ボルト 47 で密閉して、リチウム二次電池を完成させた。使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒 1 リットルに、1 モル相当の六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を含有する溶液である。

【0088】

電池の電気化学的エネルギーは、正極端子 8 と負極端子 9 より外部へ取り出し、再充電により蓄えることが可能になっている。この電池の平均放電電圧は 3.7 V、定格容量は 27 Ah、100 Wh である。

【0089】

上述の角型リチウム二次電池 21 の蓋 11 を上方に向け、高さ 100 mm、幅 130 mm の側面同士が対向するように一列に配置させて、図 10 に示した 8 直列接続の組電池を組み立てた。

【0090】

本発明では、スペーサを用いることによる組電池の体積エネルギー密度減少率を10%程度にとどめるために、スペーサの厚さは電池厚さの10%未満に制限した。電池21の厚さは30mmであるので、厚さ10mm、幅10mm、長さ100mmのポリ4フッ化エチレン製スペーサ22を、電池21の高さ方向に沿って、各電池対向面の間に2本ずつ挿入した。組電池の側面と前後に取り付けたステンレス製金属板23とポリ4フッ化エチレン製固定部品28をボルト29で固定して、角型リチウム二次電池21を内側向きに圧力が加わるように締め付けた。電池からの熱を外部へ素早く放散させるために、ステンレス製金属板23にリブ状の突起部を形成させた。それぞれの角型リチウム二次電池21の正極端子、負極端子は、全電池が直列接続になるように電流ケーブルで接続され、組電池の正極端子24、負極端子25へ結線した。さらに、各電池21の正極端子、負極端子は、それぞれ正極電圧入力ケーブル、負極電圧入力ケーブルを介して制御回路基板26に接続され、組電池の充放電制御のために各電池21の電圧と電流を計測した。制御回路基板26はマイコンを装着しており、少なくとも1個の電池21の電圧と電流の一方が設定範囲からはずれた際に、組電池の充放電を停止する機能をもつ。本発明の制御回路基板は、ガラス繊維と1%のヘキサブロモベンゼンを添加したエポキシ樹脂からなるプリント基板、ポリ4フッ化エチレンで被覆した配線ケーブルを用いて、回路素子を接続しており、安全性を高めた難燃性基板である。末端にある電池から4番目の電池の側面に熱電対43を取り付け、温度信号を制御回路基板26へ送り、電池温度が設定温度を超えたときに充放電を停止するようにした。本実施例では制御回路基板26を組電池の上部に設置したので、ガス放出口42から放出した電解液が、制御回路基板26へ付着しないように、遮蔽板27を制御回路基板26と電池21の間に挿入した。本実施例の組電池の平均放電電圧は29.6V、定格容量27Ah、800Whである。本実施例の組電池をB1と表記する。本発明の組電池に外装容器は不要であるため、角型リチウム二次電池21を外気で直接冷却することが可能となり、急速な充電時あるいは高負荷率の放電時での電池の温度上昇を低減できる。

【0091】

以上の説明では、電極群が短冊電極を用いた積層式であったが、偏平で長円形状の捲回式であっても、本実施例と同様な組電池を構成することができる。

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、金属板として特に銅薄板表面に粒子を接着する際に、銅薄板表面にひげ状の銅酸化物を形成し、次いで化学的或いは電氣的に上記銅酸化物を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により処理することにより、高い接着性が得られる。その結果、非水系電解液二次電池の負極集電体においては、充放電サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実質表面積／見かけ表面積と酸化処理時間との関係を示す線図。

【図2】

剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示す線図。

【図3】

剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示す線図。

【図4】

剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示す線図。

【図5】

本発明のリチウム二次電池の断面図。

【図6】

本発明のリチウム二次電池の正極、負極及びセパレータの組立図。

【図7】

容量維持率と実質表面積／見かけ表面積との関係を示す線図。

【図8】

本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図。

【図9】

本発明の角型リチウム二次電池の断面図。

【図 10】

本発明の組電池の斜視図。

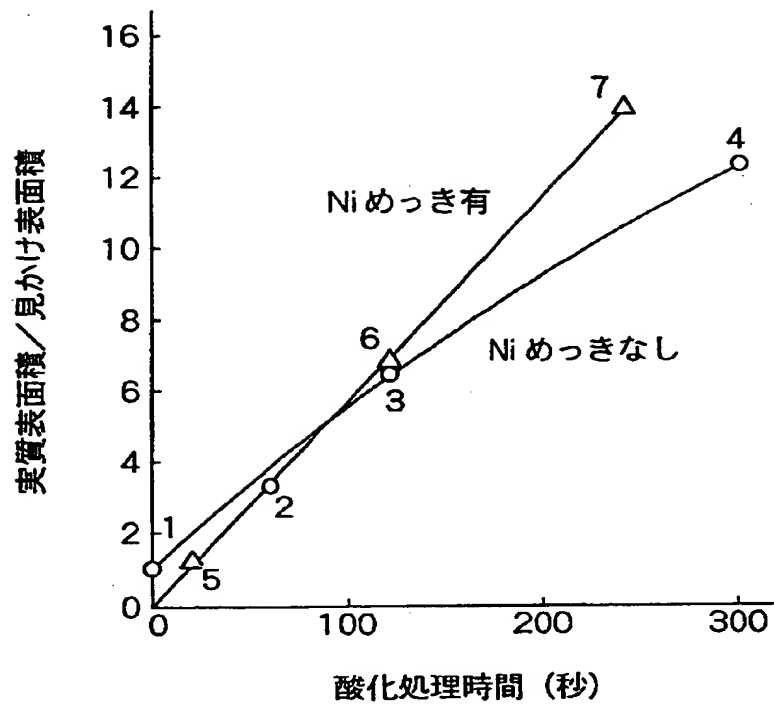
【符号の説明】

1…正極集電体、2…正極合剤、3, 31…正極、4…負極集電体、5…負極合剤、6, 32…負極、7, 33…セパレータ、8, 35…正極リード、9, 37…負極リード、10, 34…電池缶、11, 41…電池蓋、12…ガスケット、13…絶縁板、21…角型リチウム二次電池、22…スペーサ、23…ステンレス鋼製金属板、24…組電池の正極端子、25…組電池の負極端子、26…制御回路基板、27…遮蔽板、28…固定部品、29…ボルト、38…正極端子、39…負極端子、40…パッキン、42…ガス放出口、43, 46…Ｏリング、44, 47…封止ボルト、45…注入口、49…開裂弁。

【書類名】 図面

【図1】

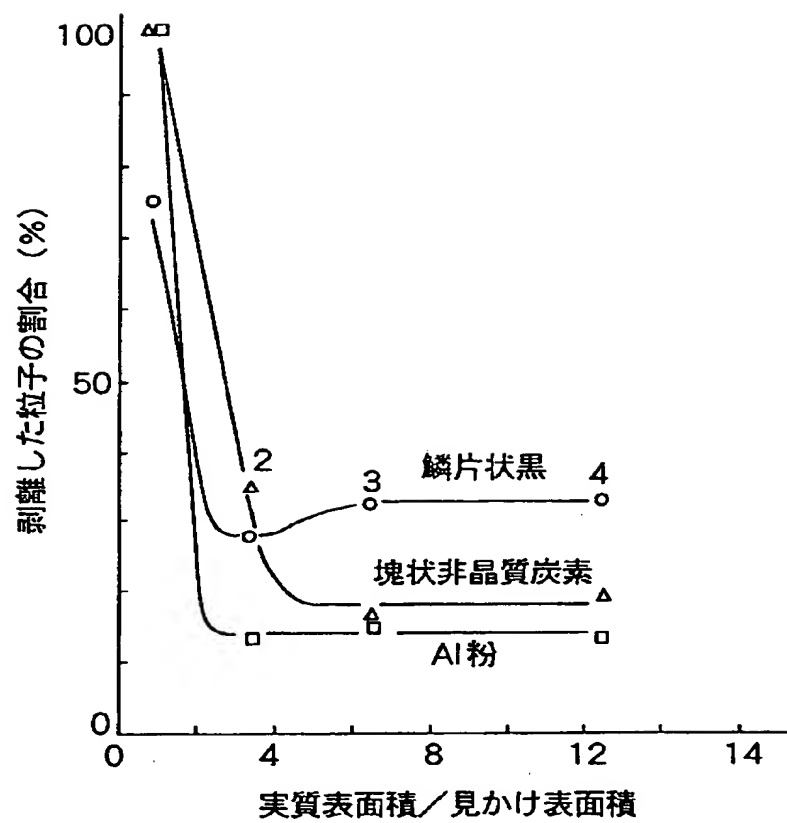
図 1





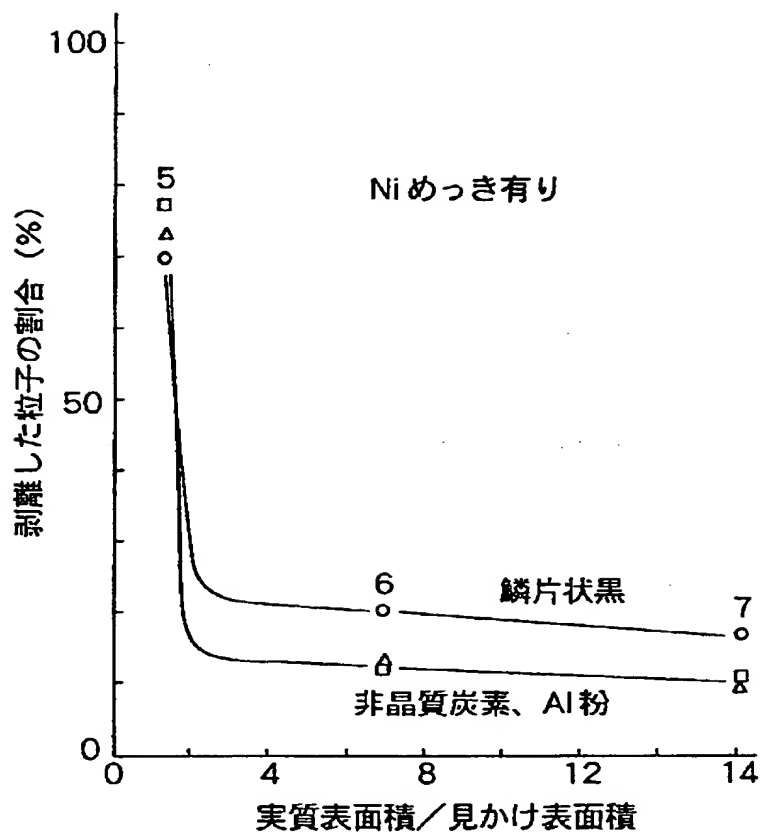
【図 2】

図 2



【図 3】

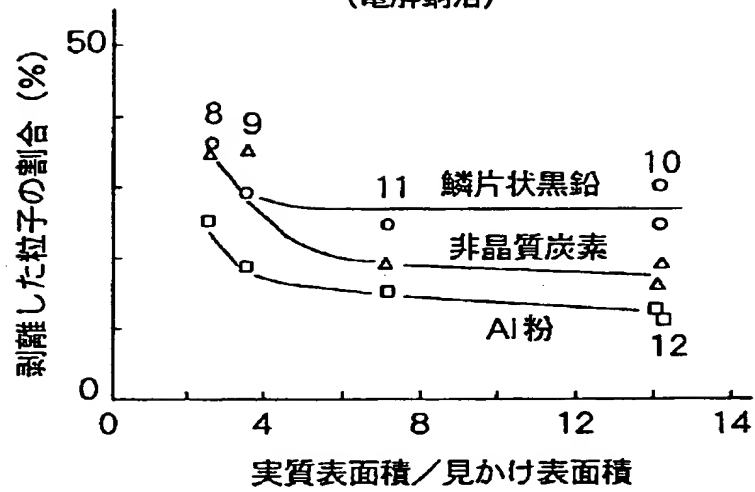
図 3



【図 4】

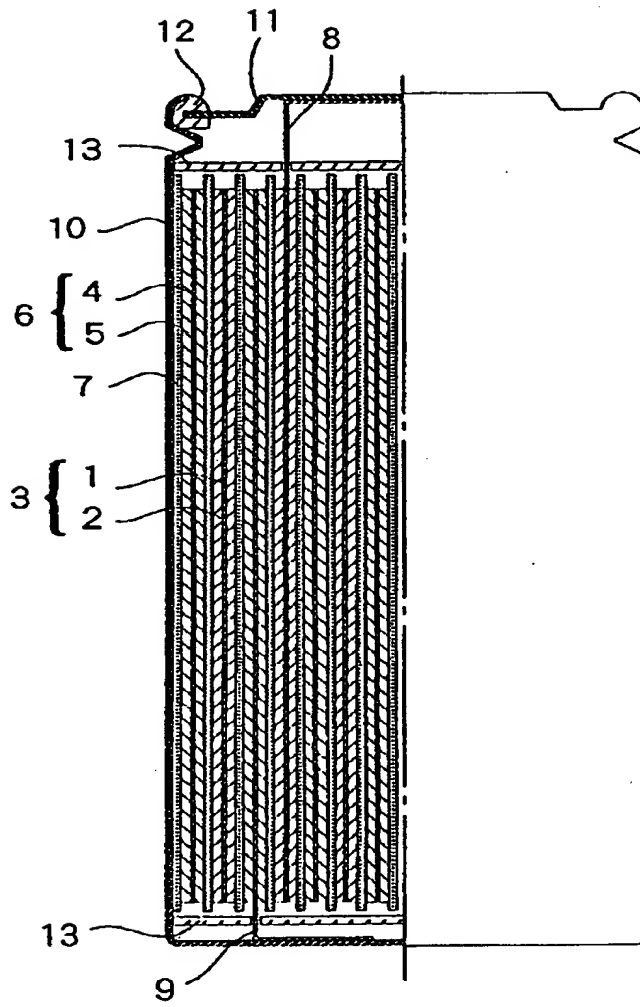
図 4

(電解銅箔)



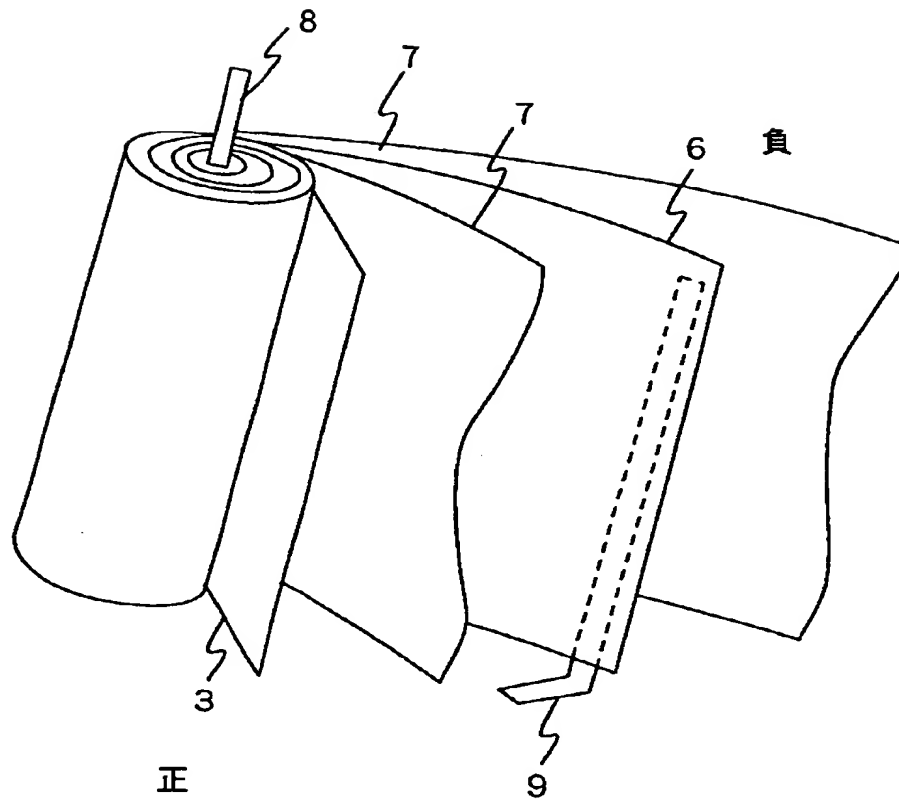
【図 5】

図 5



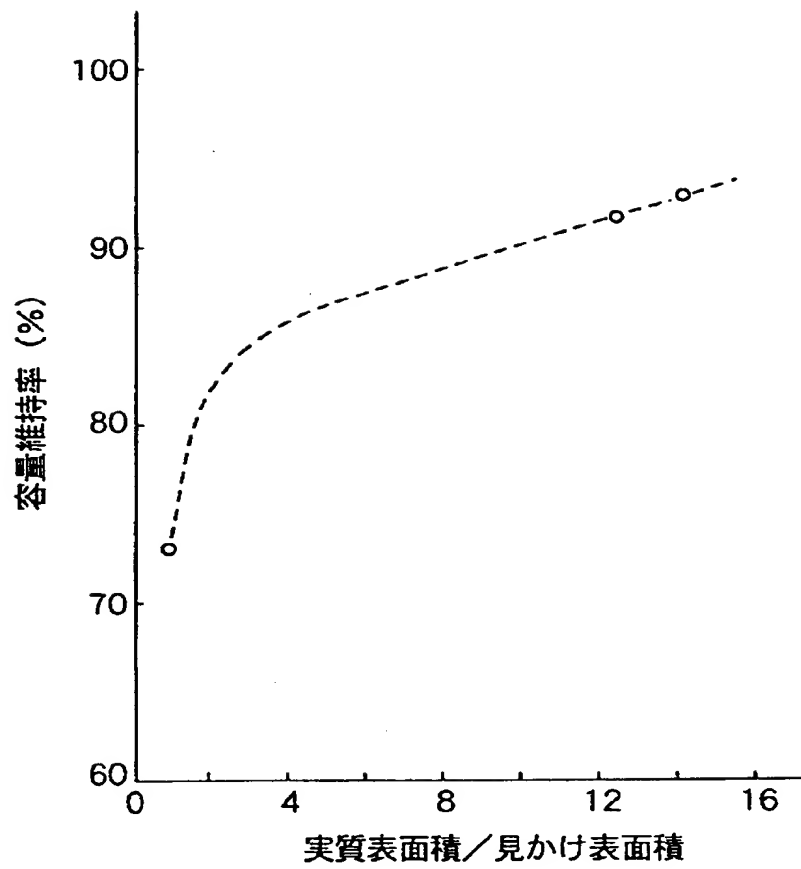
【図 6】

図 6



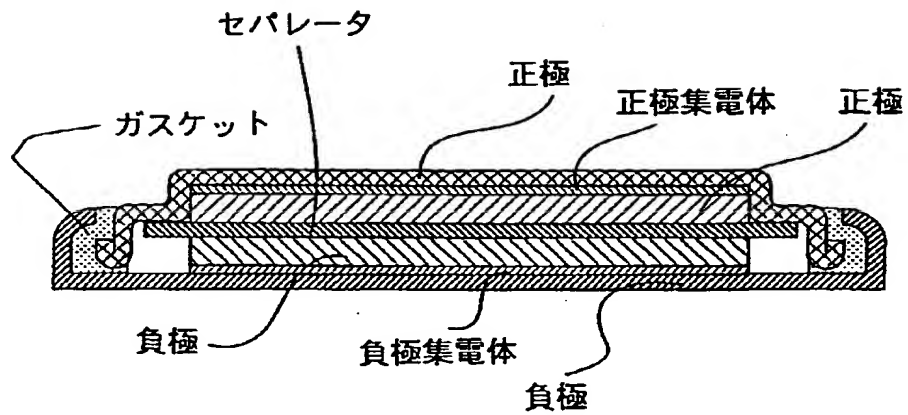
【図 7】

図 7



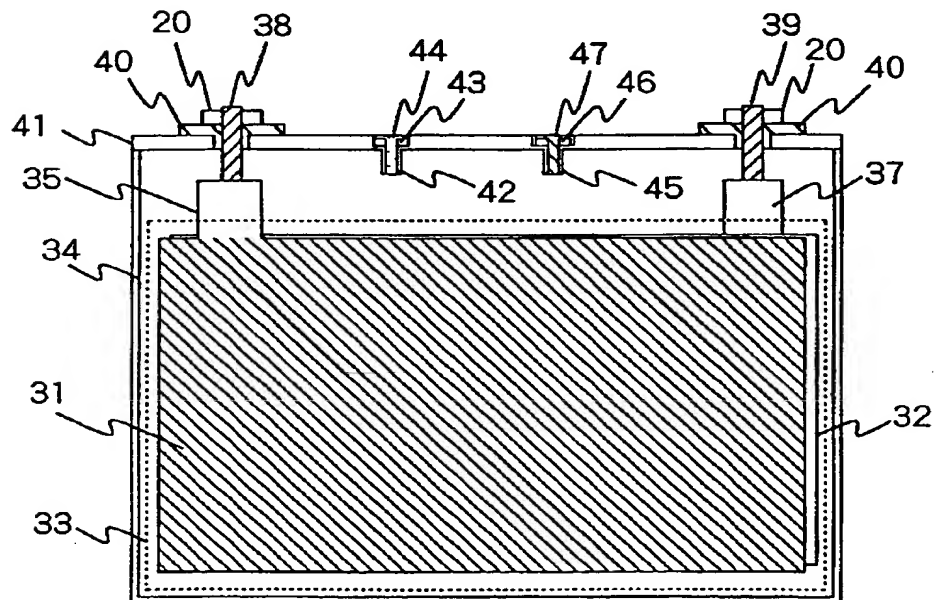
【図 8】

図 8



【図 9】

図 9







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、銅製負極集電体性状に起因する劣化原因を改善した、充放電サイクル特性に優れるリチウム二次電池及びその製造法を提供する。

【解決手段】

負極活物質を接着する銅薄板表面にひげ状の銅酸化物を形成し、次いで化学的或いは電氣的に処理して上記銅酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により、その表面に針状の突起を有するリチウム二次電池とその製造法。

【選択図】 図5

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成10年 4月24日

【特許出願人】

【識別番号】

000005108

【住所又は居所】

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

【氏名又は名称】

株式会社日立製作所

【代理人】

申請人

【識別番号】

100068504

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内1-5-1 株式会社日立製作所 知的所有権本部内

【氏名又は名称】

小川 勝男

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名 株式会社日立製作所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**